

4/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001166085

WPI Acc No: 1974-39913V/197422

Reinforcing system for rubber mixtures - consisting of
 sulphur-contain-ing organosilane and siliceous filler e.g. preci
 pitated
 silicic acid

Patent Assignee: DEUT GOLD & SILBER AG (DEGS)

Number of Countries: 018 Number of Patents: 023

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 807222	A	19740513				197422
B						
NL 7315530	A	19740515				197422
DE 2255577	A	19740606				197424
FR 2206330	A	19740712				197437
DD 107935	A	19740820				197442
ZA 7308688	A	19740819				197443
JP 50000031	A	19750106				197510
PT 60842	A	19750121				197512
US 3873489	A	19750325				197514
AT 7309493	A	19750415				197519
HU 11228	T	19760228				197616
GB 1439247	A	19760616				197625
CA 991836	A	19760629				197629
JP 76020208	B	19760623				197629
DE 2255577	B	19760729				197632
IL 43615	A	19761031				197649
US 3997356	A	19761213				197652
SU 522804	A	19761006				197727
CH 592131	A	19771014				197748
US 4076550	A	19780228				197811
CS 7307719	A	19790831				198003
RO 67260	A	19810220				198214
NL 173534	B	19830901				198338

Priority Applications (No Type Date): DE 2255577 A 19721113; DE 21
 41159 A

19710817; DE 2141160 A 19710817; DE 2212239 A 19720314

Abstract (Basic): BE 807222 A

Reinforcing system for rubber mixes contg. a crosslinking
 system, a

S-contg. organosilane and fillers, consists of (I) a S-contg.
 organosilane, (II) a siliceous filler, and (III) opt. carbon b

lack. (I)

has the formula Z-Alk-Sn-Alk-Z (where Z is -SiR₁R₁R₂, -SiR₁R₂R₂ or

-SiR₂R₂R₂, R₁ is lower alkyl or phenyl, R₂ is alkoxy, cycloalkoxy or

alkylmercapto, Alk is 1-6C esp. 2-3C hydrocarbyl, and n is 2.0-6.0,

esp. 2.0-4.0). System allows vulcanisation with S without a reduction

in degree of crosslinking as a result of the presence of (II).

The

easily processed rubber mixes give vulcanisates with physical properties at least equal to those contg. carbon black as sole reinforcing filler.

Derwent Class: A12; E11

International Patent Class (Additional): C08C-009/00; C08C-011/66; C08D-000/00; C08K-003/00; C08K-005/54; C08K-009/06; C08L-009/06; C08L-021/00

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2.206.330**
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).
(21) N° d'enregistrement national : **73.40119**
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 12 novembre 1973, à 15 h 12 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 23 du 7-6-1974.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) C 08 c 11/66; C 08 c 9/00.
- (71) Déposant : Société dite : DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHEIDEANSTALT
VORMALS ROESSLER, résidant en République Fédérale d'Allemagne.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Office Blétry.
- (54) Additifs de renforcement pour mélanges de caoutchoucs chargés.
- (72) Invention de :
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 13 novembre 1972, n. P 22 55 577.7 au nom de la demanderesse.*

La présente invention concerne des additifs pour des mélanges de caoutchoucs contenant des matières de charges siliceuses et qui ont une influence favorable surprenante et déterminante sur la fabrication des mélanges de caoutchoucs et les propriétés des vulcanisats. Ces additifs appartiennent chimiquement à la classe des composés d'organo-silicium contenant du soufre dans la molécule. Ces additifs confèrent aux matières de charge siliceuses des propriétés de renforcement accrues et ils augmentent également le rendement de réticulation à la vulcanisation; pour des raisons de commodité, on les désignera en permanence ci-après sous le nom de "additifs de renforcement".

On sait que les noirs de carbone d'une manière générale et plus particulièrement les types de noirs mis au point spécialement ne constituent pas dans les vulcanisats de caoutchouc de simples matières de charge, mais agissent également dans une certaine mesure comme matières de charge de renforcement (matières de charge actives). L'influence du noir de carbone sur le renforcement du polymère et la détermination de l'action mutuelle caoutchouc-matières de charge sont décrites par exemple dans la revue technique "Kautschuk und Gummi, Kunststoffe", 1966, n°9, pages 470-474 et 1970, n°1, pages 7 à 14.

On sait également que les matières de charge siliceuses, et par exemple les silices à haute dispersion, silicates et matières de charge analogues diffèrent par leur activité des noirs de carbone. La différence est de deux ordres. En premier lieu, l'effet de renforcement des matières de charge siliceuses est différent de celui des noirs de carbone en raison de leur surface qui est d'un type entièrement différent. En second lieu, les silices actives ont une influence sur l'opération de vulcanisation, en particulier lorsque cette dernière est effectuée à l'aide de soufre et d'additifs accélérateurs. Jusqu'à maintenant, il n'existe pas de vulcanisation au soufre sur laquelle les matières de charge siliceuses n'exercent pas un effet d'amoindrissement de la réticulation.

Au cours des dernières années, on a déjà tenté d'améliorer l'activité des matières de charge siliceuses en ajoutant des substances chimiques aux mélanges de départ.

Ainsi par exemple, l'utilisation de mercaptométhylalcoxy-silanes comme agents d'adhérence entre des matériaux siliceux comme le verre, l'argile, l'amiante ou la silice, et des résines organiques comme les copolymères butadiène-styrène, le caoutchouc naturel, les résines de polyesters, le polystyrène et les copolymères sty-rène-anhydride maléique est connue; ces silanes peuvent être appliqués sur les supports et associés avec les résines par un procédé quelconque (brevet allemand n° 2.038.715).

Par ailleurs, on désigne sous le nom de sulfures d'organo-silicium des composés portant un atome de soufre de sulfure entre deux restes hydrocarbonés et on a recommandé leur utilisation comme agents d'adhérence ou également comme produits intermédiaires de la préparation de composés pouvant être utilisés comme agents hydrofugeants ou inhibiteurs d'oxydation. Mais ces composés d'organo-silicium peuvent également porter des groupes terminaux sulfurés comme les groupes thiocyanato, xanthogénato, thioéther, ester d'acide thionique (brevet allemand n°- 1.911.227).

Les organo-organooxysilanes, par exemple le 3-thiocyanatopropyl-triméthoxy- ou -triéthoxy-silane, qui, selon le brevet belge n° 770.097 peuvent être utilisés avantageusement dans des mélanges réticulables ou vulcanisables de polymères organiques, de substances minérales et d'agents ou systèmes réticulants ou vulcanisants correspondants, possèdent des groupes terminaux analogues. Les silanes mentionnés dans les deux dernières publications ne possèdent qu'un atome de silicium fixé sur le carbone ou encore un autre atome de silicium relié au carbone par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène ou d'azote aminé.

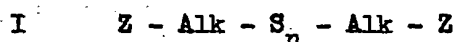
On connaît en outre le gamma-mercaptopropyltriméthoxy- et -triéthoxy-silane, le bêta-mercptoéthyltriéthoxysilane et d'autres silanes exempts de soufre qui, après hydrolyse partielle et application à la surface de particules de silice ou de matières de charge siliceuses peuvent servir à améliorer l'aptitude au travail de mélanges de caoutchoucs et les propriétés de résistance des articles de caoutchouc renforcés (brevet des Etats-Unis n° 3.350.345).

On a par ailleurs décrit des surfaces de roulement de pneumatiques fabriquées à partir d'un mélange de caoutchouc contenant

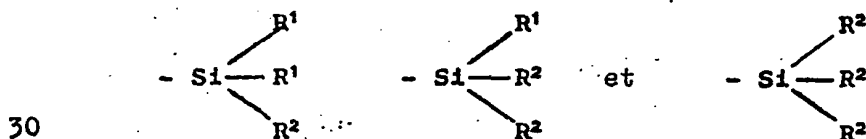
une silice comme matière de charge et un silane comme agent couplant (brevet belge n° 760.999). On mentionne en outre de nombreux silanes par leurs formules générales, mais dans la description, les tableaux et les exemples du brevet belge précité, le
 5 gamma-mercaptopropyltriméthoxysilane est le seul agent couplant essayé.

La présente invention se rapporte à une classe d'organosilanes portant du soufre dans la molécule et qui se distinguent dans leurs avantages à l'utilisation des nombreux silanes connus
 10 à plusieurs points de vue; ils conviennent en particulier à l'utilisation comme additifs de renforcement comme on le verra plus en détails ci-après. Ces nouveaux additifs provoquent dans des mélanges de caoutchoucs et vulcanisats contenant des matières de charge siliceuses l'apparition de propriétés imprévues, intéressantes et techniquement avantageuses. Les mélanges de caout-
 15 choucs contiennent au moins un caoutchouc, un système réticulant, un organosilane contenant du soufre, des matières de charge et de préférence d'autres produits auxiliaires usuels de la fabrication du caoutchouc.

20 L'invention se caractérise en ce que les mélanges de caoutchoucs contiennent comme additif de renforcement un ou plusieurs organosilanes de formule générale



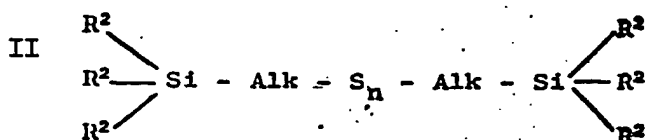
25 dans laquelle Z représente l'un des groupements



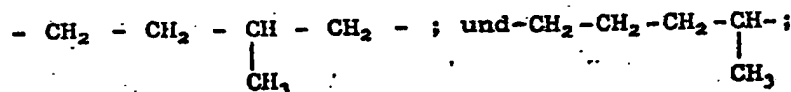
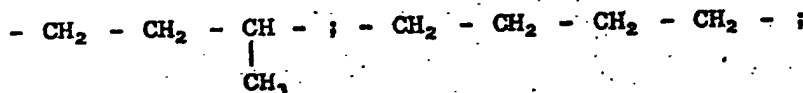
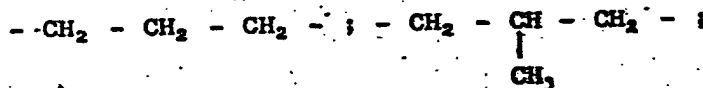
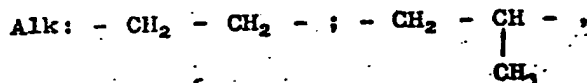
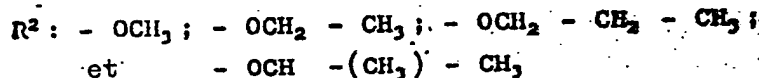
35 R^1 représentant un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou le reste phényle, R^2 représente un groupe alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_4$, un groupe cycloalcoxy en $\text{C}_5\text{-C}_8$ ou un groupe alkylmercapto droit ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_8$, tous les symboles R^1 et R^2 pouvant avoir des

significations identiques ou différentes, Alk représente un reste hydrocarboné bivalent droit ou ramifié, éventuellement insaturé, éventuellement cyclique en C_1-C_{18} , plus spécialement en C_1-C_6 , de préférence en C_2 ou C_3 , n est un nombre dont la valeur va de 2,0 à 6,0 et de préférence de 2,0 à 4,0, ainsi qu'une ou plusieurs matières de charge siliceuses, éventuellement en mélange avec du noir de carbone.

En dehors des additifs de renforcement appréciés mentionnés ci-dessus et plus spécialement dans les exemples qui suivent, et qui répondent à la formule générale

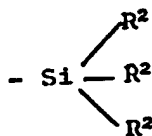


dans laquelle les symboles utilisés ont les significations suivantes :

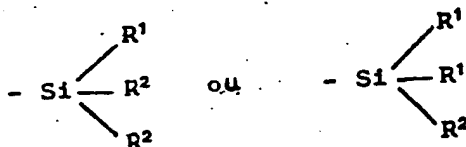


$n: 2 \text{ à } 4$

On peut également utiliser avantageusement conformément à l'invention des silanes qui, à la place du groupement (cf. également la signification du symbole Z de la formule générale I):



5 contiennent les groupements

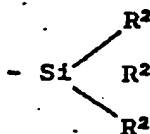


10

dans lesquels R^1 représente un groupe alkyle droit ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_4$, phényle ou cyclohexyle.

De préférence, les mélanges de caoutchoucs contiennent au moins un organosilane, plus particulièrement un ou deux; de préférence un organosilane de formule générale I ci-dessus dans laquelle Z représente le groupement

20



dans lequel R^2 représente un groupe alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et Alk représente un reste hydrocarboné bivalent saturé à chaîne droite en $\text{C}_1\text{-C}_6$, de préférence en $\text{C}_2\text{-C}_3$.

25

Les nouveaux silanes portent donc dans le milieu de la molécule à structure à peu près symétrique, deux ou plusieurs atomes de soufre et deux groupes silanes séparés, en position terminale dans une certaine mesure. On peut penser que cette structure de la molécule est à l'origine des excellentes propriétés des additifs de renforcement selon l'invention.

30

Dans des mélanges de caoutchoucs contenant de la silice comme matière de charge, le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane mentionné ci-dessus améliore nettement les valeurs de tension, de résistance à la rupture, de résistance à l'abrasion, d'élasticité au choc et de dureté Shore des vulcanisats. Par contre, les durées de vulcanisation et les élasticités Defo des mélanges non vulcanisés sont affectées. Les durées de vulcanisation sont très

fortement raccourcies. Lorsqu'on prépare de tels mélanges au malaxeur interne il se produit même fréquemment des vulcanisations prématurées qui empêchent le travail ultérieur des mélanges.

5 Les élasticités Defo sont fortement accrues, ce qui implique un accroissement de la proportion de caoutchouc élastique dans le mélange brut et rend le travail ultérieur plus difficile, par exemple à l'injection.

10 Les mélanges de caoutchoucs contenant les additifs de renforcement selon l'invention se distinguent par contre par des avantages techniques importants en ce qui concerne les propriétés des mélanges bruts et des vulcanisats, comparativement aux résultats obtenus dans la technique antérieure. Avec les mélanges bruts, on observe en particulier une sécurité au travail jamais atteinte antérieurement, une rigidité fortement amoindrie et une augmentation très faible de l'élasticité Defo. Toutes ces propriétés avan-
15 tageuses permettent pour la première fois l'utilisation industrielle de tels mélanges. Les propriétés des vulcanisats obtenus sont excellentes et comparables à celles des vulcanisats correspondants chargés par du noir de carbone ou même supérieures, comme
20 on le verra ci-après. Les améliorations des propriétés des mélanges bruts et des vulcanisats permettent pour la première fois l'utilisation de matières de charge siliceuses dans des domaines où jusqu'à maintenant, le noir de carbone seul pouvait être utilisé comme charge de renforcement.

25 L'expression "matières de charge siliceuses" telle qu'elle est utilisée dans la présente demande, s'applique à une grande variété de matières de charge et désigne les matières de charge compatibles avec les caoutchoucs ou incorporables dans les mélanges de caoutchoucs et qui consistent en silicates, ou contiennent
30 des silicates libres et/ou des silicates chimiquement combinés au sens le plus large; naturellement, l'expression s'applique également à des mélanges de deux ou plusieurs matières de charge de ce type. On citera en particulier parmi ces matières de charge siliceuses :

35 des silices (dioxydes de silicium) à haute dispersion présentant des surfaces spécifiques d'environ 5 à 1.000 de préférence

20 à 400 m²/g (déterminées à l'azote gazeux selon la méthode BET), avec des dimensions de particules primaires d'environ 10 à 400 nm, et qu'on peut préparer par exemple par précipitation de solutions de silicates, par réaction d'hydrolyse et/ou d'oxydation à haute température ("hydrolyse à la flamme") d'halogénures de silicium volatils, ou encore par une technique à l'arc lumineux. Ces silices peuvent éventuellement se trouver à l'état d'oxydes mélangés ou de mélanges d'oxydes contenant des oxydes de l'aluminium, du magnésium, du calcium, du baryum, du zinc, du zirconium et/ou du titane.

Des silicates synthétiques, par exemple du silicate d'aluminium ou des silicates alcalino-terreux comme le silicate de magnésium ou de calcium, avec des surfaces spécifiques d'environ 20 à 400 m²/g et des dimensions de particules primaires d'environ 6 à 400 nm.

Des silicates naturels, par exemple des kaolins et des amiantes, ou des silices naturelles.

Des fibres de verre et des produits à base de fibres de verre tels que des nappes fibreuses, des mèches, des rubans, des tissus, des couches et des articles analogues, ainsi que des microsphérules de verre.

Les matières de charge siliceuses en question peuvent être utilisées en quantité d'environ 10 parties ou même moins jusqu'à environ 250 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère du type caoutchouc.

Comme mélanges de matières de charge, on peut utiliser par exemple des mélanges silice kaolin ou silice fibres de verre/amiante, ou des mélanges des matières de charge de renforcement siliceuses avec les noirs de carbone connus pour les caoutchoucs, par exemple des mélanges silice noir ISAF ou silice cordelettes de fibres de verre/noir HAF.

Parmi les matières de charge siliceuses qu'on peut utiliser conformément à l'invention, on citera par exemple des silices et silicates de la firme DEGUSSA vendus sous les marques AEROSIL, ULTRASIL, SILTEG, DUROSIL, EXTRUSIL, CALSIL entre autres.

En outre, on peut introduire dans les mélanges de caoutchoucs divers additifs bien connus et largement utilisés.

On a trouvé plusieurs avantages à un mode opératoire qui consiste non pas à introduire directement l'additif selon l'invention tel quel dans le mélange de caoutchouc, mais à préparer d'abord un mélange d'au moins une matière de charge siliceuse et d'au moins un organosilane de formule générale I ci-dessus qu'on introduit ensuite, directement ou à un autre moment, dans le mélange de caoutchouc ou dans les autres constituants du mélange de caoutchouc, par les techniques usuelles et à l'aide des appareils de mélange usuels, en répartissant régulièrement le mélange préalable dans le mélange de caoutchouc.

A la préparation du mélange préalable, on obtient encore un produit pratiquement sec et qui s'écoule bien avec un organosilane liquide en proportions égales ou même supérieures à celles de la matière de charge siliceuse, en poids. Par conséquent, on peut utiliser une partie seulement de la matière de charge nécessaire à la fabrication du mélange de caoutchouc sous forme de mélange préalable contenant toute la quantité de silane nécessaire.

Parmi les organosilanes qui répondent à la formule générale I ci-dessus, on citera des polysulfures de bis- [trialcoxysilyl-alkyle-(1)] comme les polysulfures de bis- [2-triméthoxy-, -triéthoxy-, -tri-(méthyl-éthoxy)-, -tripropoxy-, -tributoxy-, etc., jusqu'à -trioctyloxy-silyl-éthyle], les polysulfures étant des di-, tri-, tétra-, penta- et hexasulfures; les polysulfures de bis- [3-triméthoxy-, -triéthoxy-, -tri-(méthyléthoxy)-, -tripropoxy-, -tributoxy- etc., jusqu'à -trioctyloxy-propyle], ici encore les di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-sulfures; les polysulfures de bis- [3-trialcoxysilyl-isobutyle] correspondants, les polysulfures de bis- [4-trialcoxysilyl-butyle] correspondants et ainsi de suite jusqu'aux polysulfures de bis- [6-trialcoxysilyl-hexyle]. Parmi ces organosilanes de formule générale I à structure relativement simple, on apprécie plus spécialement les polysulfures de bis- [3-triméthoxy-, -triéthoxy- et -tripropoxy-silyl-propyle], et en particulier les di-, tri- et tétra-sulfures. Ces organosilanes de formule générale I et d'autres organosilanes de formule générale I utilisables avec succès dans l'invention peuvent être préparés par exemple par les procédés décrits dans les

brevets allemands n° 2.141.159, 2.141.160 et 2.212.239 ou dans le brevet belge n° 787.691.

Les silanes qu'on utilise conformément à l'invention peuvent être introduits dans les mélanges de caoutchoucs en quantités de 0,1 à 50 parties, de préférence de 0,5 à 25 parties en poids pour 100 parties en poids du caoutchouc.

Ces organosilanes peuvent être ajoutés directement aux mélanges de caoutchoucs ou aux constituants de ces mélanges. Il n'est pas nécessaire ni avantageux d'hydrolyser les organosilanes avant l'utilisation.

Cependant, on peut aussi mélanger les composés d'organosilicium selon l'invention avec une partie de la matière de charge à utiliser, ce qui permet une plus grande facilité de manipulation et de dosage; au cours de ce mélange, les organosilanes liquides sont transformés en un produit pulvérulent et utilisés sous cette forme. On peut éventuellement appliquer régulièrement les organosilanes à la surface des particules de matières de charge et les utiliser sous cette forme mais on n'en tire aucun avantage spécial. On peut combiner les trois modes d'utilisation décrits ci-dessus ou deux seulement de ces modes d'utilisation.

Les mélanges de caoutchoucs peuvent être préparés avec un ou plusieurs caoutchoucs naturels et/ou synthétiques, éventuellement étendus à l'huile. Il s'agit des caoutchoucs naturels, des caoutchoucs synthétiques, de préférence des élastomères diéniques, par exemple ceux qui dérivent du butadiène, de l'isoprène, du butadiène et du styrène, du butadiène et de l'acrylonitrile ou du 2-chlorobutadiène, du caoutchouc Butyle et du caoutchouc Butyle halogéné, par exemple chloré ou bromé, des autres caoutchoucs diéniques connus, par exemple les copolymères ternaires d'éthylène, de propylène et entre autres d'un diène non conjugué, du trans-polypenténamères, des caoutchoucs carboxyliques ou époxydiques et des élastomères analogues connus. Les dérivés chimiques du caoutchouc naturel et des caoutchoucs naturels modifiés peuvent éventuellement être utilisés dans l'invention.

Les mélanges de caoutchoucs qui consistent en les polymères organiques, le système réticulant, les matières de charge siliceuses et les additifs du type organosilane peuvent éventuelle-

ment contenir également des accélérateurs de réaction connus et un ou plusieurs composés choisis parmi les agents de protection contre le vieillissement, les stabilisants à la chaleur, les stabilisants à la lumière, les stabilisants à l'ozone, les produits auxiliaires de transformation, les plastifiants, les agents adhésifs, les agents gonflants, les colorants, les pigments, les cires, les diluants, par exemple la farine de bois, des acides organiques comme l'acide stéarique, l'acide benzoïque ou l'acide salicylique, l'oxyde de plomb ou l'oxyde de zinc, des activateurs comme la triéthanolamine, le polyéthylène glycol ou l'hexane triol, tous ces additifs étant bien connus dans l'industrie du caoutchouc. Pour la vulcanisation, on introduit dans les mélanges de caoutchoucs en général des agents réticulants tels que des peroxydes, du soufre ou dans des cas spéciaux de la magnésie, éventuellement accompagnés d'accélérateurs de vulcanisation, individuellement ou en mélange entre eux.

La préparation des mélanges de caoutchoucs, le formage et la vulcanisation s'effectuent par les techniques usuelles de l'industrie du caoutchouc.

Parmi les applications industrielles des mélanges de caoutchoucs selon l'invention, on citera par exemple des articles de caoutchouc industriels comme les gaines de câbles, les tuyaux souples, les courroies simples ou trapézoïdales, les bandes transporteuses, les revêtements de cylindres, les bandes de roulement de pneumatiques de véhicules, en particulier de poids lourds et de véhicules de tourisme, les carcasses et bandes latérales de pneumatiques, les pneumatiques tout-terrains, les matières de ressemelage pour chaussures, joints d'étanchéité, éléments amortisseurs et de nombreux autres articles. Les mélanges de caoutchoucs selon l'invention ont donné également d'excellents résultats dans l'utilisation comme mélanges d'adhérence pour fibres de verre et dans des applications analogues.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire. D'autre part, et pour des raisons de commodité, on a utilisé des abréviations dont les significations sont rapportées ci-après.

Significations des abréviations

	<u>Abréviation</u>	<u>Signification</u>	<u>Unité de mesure</u>
5	DD	Dureté Defo	g
	ED	Elasticité Defo	-
	t ₅	Durée de grillage Mooney	minutes
	t ₃₅	Durée de vulcanisation Mooney	minutes
	ML 4	Plasticité Mooney à 100°C, rotor normal, durée d'essai : 4 mm	-
10	d	Masse spécifique	g/cm ³
	DV	Durée de vulcanisation	mm
	TV	Température de vulcanisation	°C
	RT	Résistance à la traction	kg/cm ²
	M 300	Tension à 300% d'allongement	kg/cm ²
15	AR	Allongement à la rupture	%
	AP	Allongement permanent après rupture	%
	E	Elasticité au choc	%
	SH	Dureté Shore A	-
	PD	Résistance à la poursuite de la déchirure	kg/cm
20	A	Abrasion (également "abrasion DIN")	mm ³
	ΔT	Augmentation de température (cf. Flexomètre Goodrich)	°C

Normes d'épreuves :

25	Les essais physiques ont été exécutés à température ambiante conformément aux modes opératoires normalisés ci-après :		
	Résistance à la traction, allongement à la rupture et valeur de tension sur anneau de 6 mm d'épaisseur	DIN 53 504	
	Résistance à la poursuite de la déchirure	DIN 53 507	
30	Elasticité au choc	DIN 53 512	
	Dureté Shore A	DIN 53 505	
	Masse spécifique	DIN 53 550	
	Essai Mooney	DIN 53 524	
	Flexomètre Goodrich (détermination du dégagement de chaleur = Heat build-up. ΔT)	ASTM D623-62	
35	Abrasion	DIN 53 516	

Les articles vulcanisés ont été préparés dans tous les cas dans une presse à étages chauffée à la vapeur aux températures de vulcanisation indiquées.

EXEMPLE 1.-

5	Formule	Mélange 1. Mélange 2. Mélange 3.		
	Caoutchouc naturel (Ribbed Smoked Sheets I)	100	100	100
10	Sel de pentachlorothiophényl-zinc (Renacit IV de la firme Farbenfabriken BAYER, Leverkusen, RFA)	0,25	0,25	0,25
	Silice précipitée en fines particules (ULTRASIL VN 3 de la firme DEGUSSA)	40	40	40
	Oxyde de zinc	3	3	3
	Acide stéarique	2	2	2
15	3-mercaptopropyltriméthoxysilane	-	2	-
	Trisulfure de bis-(3-triméthoxysilyl-propyle)	-	-	2
	Disulfure de dibenzothiazyle	0,8	0,8	0,8
	Diphénylguanidine	2,25	2,25	2,25
20	Soufre	2,5	2,5	2,5

Mode opératoire de mélange

Pré-mélange au malaxeur à une température de passage de 80°C.

Introduction ou opération

terminée au bout de

25	caoutchouc naturel	0 mn
	la moitié de la silice, acide stéarique	1 mn
	la moitié de la silice, oxyde de zinc et l'ortanosilane	2,5 mn
	balayage, aération	4 mn
30	vidange	4,5 mn

Ce mélange est abandonné au repos pendant 24 heures. On procède ensuite au mélange final au malaxeur à une température de passage de 80°C (durée de mélange 1,5 mn).

Propriétés des mélanges non vulcanisés

		Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
	DD/ED	675/20	vulcanisé	650/20
5	t ₅	6,4	-	5,0
	t ₃₅	7,5	-	5,8
	ML 4	57	232(augmente)	54
10	d	1,13	1,13	1,13

Propriétés des mélanges vulcanisés

Température de vulcanisation : 150°C

15	Mélange	DV	RT	M 300	AR	AP	E	SH	PD	A
	1	10	256	62	622	41	50	62	39	
		20	250	58	630	43	47	64	31	
		40	229	48	640	37	46	62	35	165
20		60	227	42	678	33	45	62	35	
	2	essai négatif : vulcanisation prématurée								
25										
	3	10	274	95	558	41	47	63	27	
		20	257	94	548	36	48	64	29	
		40	262	84	580	35	48	61	25	140
30		60	242	76	582	28	47	61	27	

EXEMPLE 2.-

	<u>Formule</u>	<u>Mélange 1</u>	<u>Mélange 2</u>	<u>Mélange 3</u>
	Caoutchouc de cis-1,4-polyisoprène	100	100	100
5	Silice précipitée en fines particules (ULTRASIL VN 3 de la firme DEGUSSA)	50	50	50
	Plastifiant (hydrocarbure naphténi-que)	3	3	3
	Oxyde de zinc (actif)	2	2	2
10	Agent de protection contre le vieillissement (mélange de phénols aralkylés)	1	1	1
	Mélange à parties égales de silice précipitée en fines particules et d'hexanetriol ("Aktivator" de la firme DEGUSSA)	4	4	4
15	Acide benzoïque	0,8	0,8	0,8
	3-mercaptopropyltriméthoxysilane	-	1,5	-
	Tétrasilyle de bis-(3-triéthoxysilylpropyle)	-	-	1,5
	Disulfure de dibenzothiazyle	0,8	0,8	0,8
	Diphénylguanidine	1,6	1,6	1,6
20	Soufre	2,5	2,5	2,5

Mode opératoire de mélange

Pré-mélange au malaxeur à une température de passage de 80°C

	<u>Introduction ou opération</u>	<u>Terminée au bout de</u>
25	Caoutchouc de cis-1,4-polyisoprène	0 minute
	La moitié de la silice, acide stéarique	1 minute
	La moitié de la silice, le plastifiant, l'oxyde de zinc, l'organosilane	2,5 minutes
	Balayage, aération	4 minutes
30	Vidange	4,5 minutes

Après 24 heures de conservation, le mélange est terminé au malaxeur à une température de passage de 80°C (durée de mélange : 1,5 mn)

Propriétés des mélanges non vulcanisés

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
DD/ED	1500/6,0	vulcanisé	1375/7,0
t ₅	9,2	-	6,5
t ₃₅	11,6	-	8,4
ML 4	100	154(augmente)	91
d	1,13	1,14	1,14

Propriétés des mélanges vulcanisés

10 Température de vulcanisation : 134°C

Mélange	DV	RT	M300	AR	AP	B	SH	PD	A
1	10	136	21	707	17	33	48	20	
15	20	198	27	742	24	36	59	30	196
	30	215	31	733	30	36	61	28	
	40	220	34	723	34	38	61	23	

20

2

essai négatif : vulcanisation prématurée

25

3	10	199	47	632	23	40	63	40	
	20	242	63	640	31	42	68	44	158
	30	266	79	628	36	43	71	41	
	40	272	87	620	41	44	72	43	

30

35 Dans les exemples 1 et 2, on a utilisé des mélanges de caoutchouc à base de caoutchouc naturel et de cis-1,4-polyisoprène synthétique contenant comme matière de charge siliceuse une silice précipitée en fines particules (UTRASIL VN 3 de la firme DEGUSSA). Les additifs de renforcement des mélanges de caoutchouc sont le trisulfure de bis-(triméthoxysilyl-propyle) et le tétra-

	3-mercaptopropyltriméthoxysilane	-	1,5	-
	Tétrasyulfure de bis-(3-triéthoxysilyl - propyle)	-	-	1,5
	Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfénamide	0,4	0,4	0,4
5.	Diphénylguanidine	0,8	0,8	0,8
	Soufre	2,0	2,0	2,0

Mode opératoire de mélange

Pré-mélange au malaxeur à une température de passage de 80°C

10 Introduction ou opération terminée au bout de

Polymère (caoutchouc Buna) 0 minute

La moitié du silicate d'aluminium, l'acide stéarique, l'agent de protection contre le vieillissement 1 minute

15 La moitié du silicate d'aluminium, le plastifiant, l'organosilane, l'oxyde de zinc et les autres produits chimiques 2,5 minutes

Balayage, aération 4 minutes

Vidange 4,5 minutes

20 L'accélérateur et le soufre sont mélangés sur laminoir (durée de mélange : 1,5 mn).

Propriétés des mélanges non vulcanisés

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
t_5	4,9	-	3,1
25 t_{35}	5,9	-	4,3
ML 4	78	196(augmente)	82
d	1,16	1,16	1,16

30 Propriétés des mélanges vulcanisés

Température de vulcanisation : 150°C

sulfure d bis-(3-triéthoxysilyl-propyle), et la substance comparative représentant l'état de la technique antérieure est le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane.

5. Les propriétés des mélanges non vulcanisés font déjà ressortir que la préparation au malaxeur interne, conforme à la pratique, ne conduit à des mélanges bruts qui peuvent être travaillés que dans les cas des mélanges de caoutchoucs selon l'invention; les mélanges comparatifs, par suite d'une vulcanisation prématurée, ne peuvent plus être travaillés.

- 10 Les organosilanes polysulfurés ne raccourcissent que très légèrement les durées de vulcanisation t_5 et t_{35} des mélanges et n'affectent pas les plasticités Mooney (ML 4) ni le rapport DD/ED : il suffit de comparer avec les mélanges témoins ne contenant pas d'organosilane.

- 15 Les propriétés des vulcanisats obtenus à partir des mélanges de caoutchoucs selon l'invention, comparées à celles du mélange témoin exempt de silane, font apparaître une légère amélioration des résistances à la rupture et une nette amélioration des valeurs de tension (module à 300%); l'effet de renforcement atteint
20 par l'invention étant prouvé par les chiffres obtenus. Ces avantages importants sont provoqués par les organosilanes mis en oeuvre.

Le mélange 3 de l'exemple 2 présente en outre des valeurs extrêmement élevées de résistance à la poursuite de la déchirure.

25 EXEMPLE 3.-

	Formule	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
	Caoutchouc de styrène-butadiène (Buna Hüls 1502)-	100	100	100
30	Silicate d'aluminium précipité (SILATEG AS 7 de la firme DEGUSSA)	40	40	40
	Oxyde de zinc (actif)	3	3	3
	Acide stéarique	1	1	1
	Résine de coumarone (B 1 85°)	5	5	5
35	Mélange à parties égales de silice précipitée en fines particules et d'hexane triol (Aktivator de la firme DEGUSSA).	5	5	5
	Agent de protection contre le vieillissement (mélange d phénols aralkylés)	1	1	1

	Mélange	DV	RT	M 300	AR	AP	E	SH	PD	A
5	1	8	127	39	610	19	47	58	5	
		10	140	40	630	21	47	58	4	
		15	146	41	690	18	47	58	5	160
		20	121	41	583	16	47	58	4	

2
10

essai négatif : vulcanisation prématurée

15	3	8	142	78	560	15	50	59	6	
		10	140	69	528	13	50	59	5	
		15	130	71	465	11	51	60	4	132
		20	121	72	500	13	51	60	5	

20

EXEMPLE 4.-

	Formule	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
25	Caoutchouc de styrène-butadiène (Buna Hüls 1502)-	100	100	100
	Silice précipitée en fines particules (ULTRASIL VN 3 de la firme DEGUSSA)-	50	50	50
	Oxyde de zinc (actif)	1	1	1
	Acide stéarique -	2	2	2
30	Agent de protection contre le vieillisse- ment (mélange de phénols aralkylés)	1	1	1
	Polyéthylène glycol (poids moléculaire 4.000)-	2	2	2
	3-mercaptopropyltriméthoxysilane-	-	2	-
	Disulfure de bis-(3-triméthoxysilyl- propyle)	-	-	2
35	Disulfure de dibenzothiazyle-	1	1	1
	Diphénylguanidine	2	2	2
	Soufre	2	2	2

Mode opératoire de mélange

Pré-mélange au malaxeur à une température de passage de 80°C.

Introduction ou opération

terminée au bout de

	Polymère (Buna)	0 Minute
5	La moitié de la silice, l'acide stéarique, l'agent de protection contre le vieillissement	1 minute
	La moitié de la silice, l'oxyde de zinc, l'organosilane, les autres produits chimiques	2,5 minutes
	Balayage, aération	4 minutes
10	Vidange	4,5 minutes

Après 24 heures de conservation, le mélange est terminé au malaxeur à une température de passage de 80°C (durée de mélange : 1,5 mn).

15 Propriétés des mélanges non vulcanisés

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
DD/ED	2250/19,5	vulcanisé	2050/31,0
20 t ₅	8,1	-	7,8
t ₃₅	10,0	-	9,6
ML 4	143	242 (augmente)	116
d	1,16	1,16	1,17

25 Propriétés des mélanges vulcanisés

Température de vulcanisation : 150°C

	Mélange	DV	RT	M 300	AR	AP	E	SH	PD	A
30	1	5	170	40	660	40	33	71	17	
		10	174	42	640	34	33	72	14	
		15	178	41	625	31	33	71	13	126
		20	196	42	647	32	33	71	14	
35	2	5								
		10								
		15								
		20								

essai négatif : vulcanisation prématurée

Mélange DV RT M 300 AR AP E SH PD A (suite)

5	3	5	208	63	592	33	32	70	17	
		10	222	77	548	29	32	71	13	
		15	222	85	523	24	32	70	14	89
		20	216	85	513	21	32	71	13	

EXEMPLE 5.-

10	Formule	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
	Gaoutchouc de styrène-butadiène (Buna Hills 1500)	100	100	100
	Kaolin colloïdal	75	75	75
	Oxyde de zinc	4	4	4
15	Acide stéarique	2	2	2
	3-mercaptopropyl-triméthoxysilane	-	2,5	-
	Tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle)	-	-	2,5
	Disulfure de dibenzothiazyle	1,2	1,2	1,2
20	Diphénylguanidine	1,2	1,2	1,2
	Soufre	2,75	2,75	2,75

Mode opératoire de mélange

Pré-mélange au malaxeur à la température de passage de 80°C.

Introduction ou opération

Terminée au bout de

25	Gaoutchouc	0 minutes
	La moitié du kaolin, l'oxyde de zinc, l'organosilane	2,5 minutes
	Balayage, aération	4 minutes
	Vidange	4,5 minutes

30

Après 24 heures de conservation, le mélange est terminé au malaxeur à une température de passage de 80°C (durée de mélange : 1,5 mn).

Propriétés des mélanges non vulcanisés

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
DD/ED	1750/27	2550/32,5	1450/23,5
t ₅	34,0	6,6	29,2
5 t ₃₅	41,3	11,6	38,2
MI 4	63	80	61
d	1,32	1,32	1,32

Propriétés des mélanges vulcanisés

10 Température de vulcanisation : 150°C

Mélange	DV	RT	M 300	AR	AP	E	SH	PD	A
15	1	15	101	50	635	53	45	64	13
		30	99	66	483	36	42	67	6
		45	96	65	490	34	40	66	6 268
		60	94	64	480	34	40	67	9
20	2	15	154	137	335	18	45	67	8
		30	146	138	307	13	44	68	5
		45	145	138	305	10	43	68	5 210
		60	147	143	303	11	42	67	5
M 200									
25	3	15	125	77	440	22	42	66	8
		30	125	101	287	14	41	69	5
		45	125	102	262	10	40	69	5 223
		60	129	104	293	14	39	69	4

30 Dans les exemples 3 à 5, on a utilisé des mélanges de caoutchoucs à base de copolymère styrène-butadiène contenant comme matières de charge siliceuses, du silicate d'aluminium synthétique, de la silice précipitée ou un silicate naturel (kaolin colloïdal). Les organosilanes additifs de renforcement sont le tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle) et le disulfure de bis-(3-tri-méthoxysilyl-propyle); à titre de comparaison, on a utilisé dans 35 des mélanges par ailleurs identiques le 3-mercaptopropyltriméthoxy-

silane représentatif de l'état de la technique antérieure.

Dans les exemples 3 et 4 on n'a pas réussi à préparer avec le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane, dans des conditions conformes à la pratique, des mélanges au malaxeur ne donnant pas lieu à une
5 vulcanisation prématurée; par contre, on y est parvenu sans difficultés avec des mélanges de caoutchouc contenant les organosilanes polysulfurés.

Les propriétés des vulcanisats obtenus à partir des mélanges de caoutchouc selon l'invention, comparativement à celles du
10 mélange témoin sans adjonction de silanes, sont nettement améliorées : il y a augmentation de la résistance à la traction et de la valeur de tension, l'allongement permanent après rupture est diminué et l'abrasion DIN améliorée.

Les résultats obtenus dans l'exemple 5 montrent que ces
15 effets subsistent même lorsqu'on utilise une matière de charge siliceuse relativement inactive comme le kaolin colloïdal.

Les résultats obtenus dans l'exemple 5 font également ressortir, eu égard aux propriétés des mélanges non vulcanisés, le progrès important réalisé par l'invention vis-à-vis de l'état antérieur
20 de la technique : le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane en tant que constituant du mélange accroît les valeurs DD/ED et ML 4 mais il raccourcit considérablement la durée de vulcanisation t_5 . Dans les mélanges de caoutchoucs selon l'invention, par contre, les valeurs DD/ED et ML 4 sont modifiées positivement et la durée de vulcanisation t_5
25 n'est pas très différente de celle du mélange comparatif.

Dans les exemples 6 à 9 ci-après, on montre que l'on peut préparer les mélanges de caoutchoucs selon l'invention avec des résultats aussi satisfaisants à partir de copolymères butadiène-acrylonitrile, de caoutchouc Butyl, de caoutchouc de polychloroprène ou
30 de polymères ternaires éthylène-propylène.

EXEMPLE 6.-

Formule	Mélange 1	Mélange 2
Caoutchouc de butadiène-acrylonitrile (Ferbunan N 3310 de la firme Farbenfabriken Bayer A G)	100	100
35 Silice pyrogène (Aérosil 130 V de la firme DEGUSSA)	40	40

	Oxyde de zinc	4	4
	Tétrasyulfure de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle)	-	1,5
	Disulfure de dibenzothiazyle	1,5	1,5
5	Diphénylguanidine	1,5	1,5
	Soufre	2,75	2,75

Mode opératoire de mélange

Pré-mélange au malaxeur à une température de passage de 80°C.

10	<u>Introduction ou opération</u>	<u>Terminée au bout de</u>
	Caoutchouc de butadiène-acrylonitrile	0 minute
	La moitié de la silice, l'acide stéarique	1 minute
	La moitié de la silice, l'oxyde de zinc, l'organosilane	2,5 minutes
	Balayage, aération	4 minutes
15	Vidange	4,5 minutes

Après 24 heures de conservation, le mélange est terminé au malaxeur à une température de passage de 80°C (durée de mélange : 1,5 mn).

20 Propriétés des mélanges non vulcanisés

	Mélange 1	Mélange 2	
	DD/ED	2350/26	1950/31
	t ₅	10,6	7,8
25	t ₃₅	13,4	9,8
	ML 4	132	105
	d	1,21	1,20

Propriétés des mélanges vulcanisés

30 Température de vulcanisation : 150°C

	Mélange	DV	RT	M 200	AR	AP	E	SH	PD	A
5	1	60	182	99	303	3	18	76	12	
		80	178	110	285	3	17	77	10	107
		100	161	106	265	2	17	76	12	
		120	158	109	262	1	17	79	13	
10	2	60	200	179	218	1	16	78	7	
		80	210	189	215	1	16	78	9	58
		100	226	187	215	1	16	77	9	
		120	228	204	225	2	16	78	8	

EXEMPLE 7

	Formule	Mélange 1	Mélange 2.
15	Caoutchouc Butyl	100	100
	Silice précipitée en fines particules (ULTRASIL VN 3 de la firme DEGUSSA)	50	50
	Oxyde de zinc	5	5
20	Acide stéarique	1	1
	Plastifiant (huile de pétrole)	5	5
	Tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilyl- propyle)	-	1,5
	2-mercaptobenzothiazole	1	1
25	Disulfure de tétraméthylthiurame	0,5	0,5
	Soufre	1,5	1,5

Mode opératoire de mélange

Pré-mélange au malaxeur à une température de passage de 60°C.

	<u>Introduction ou opération</u>	<u>Terminée au bout de</u>
30	Caoutchouc Butyl-	0 minute
	La moitié de la silice, l'acide stéarique-	2 minutes
	La moitié de la silice, l'oxyde de zinc, l'organosilane, le plastifiant-	4 minutes
	Balayage, aération -	6 minutes
35	Vidange-	7 minutes

Le mélange final est effectué sur laminoir à 50°C.

	<u>Introduction ou opération</u>	<u>Terminée au bout de</u>
	Introduction du mélange	0 minute
5	Découper deux fois à droite et à gauche	1 minute
	Accélérateur et soufre	2 minutes
	Découper deux fois à droite et à gauche	4 minutes
	Evacuer la feuille	5 minutes

Propriétés des mélanges non vulcanisés

		<u>Mélange 1</u>	<u>Mélange 2</u>
10	DD/ED	4300/3	3200/5
	t ₅	1,2	2,9
	t ₃₅	40	17,6
	ML 4	135	112
15	d	1,15	1,15

Propriétés des mélanges vulcanisés

Température de vulcanisation : 160°C

	Mélange	DV	RT	M 300	AR	AP	E	SH	PD	A
20	1	10	85	19	893	100	12	64	15	
		20	103	23	850	100	13	67	16	
		40	117	27	818	100	13	68	23	
		60	116	28	795	96	13	70	25	270
25		80	112	28	778	93	13	70	26	
	2	10	108	27	805	97	11	63	17	
		20	133	34	773	78	11	64	22	
		40	145	40	738	68	12	67	23	
30		60	148	43	708	64	12	69	28	227
		80	151	45	693	63	12	69	27	

EXEMPLE 8.-

	Formule	<u>Mélange 1</u>	<u>Mélange 2</u>
35	Caoutchouc de polychlorobutadiène (Baypren 210 de la firme Farbenfabriken Bayer AG, RFA)	100	100

Formule	Mélange 1	Mélange 2
Di-o-tolylguanidine	0,5	0,5
Magnésie	4	4
Acide stéarique	1	1
5 Mélange de paraffine et d'huile de paraffine (vaseline)	1	1
Phényl-béta-naphtylamine (agent de protection contre le vieillissement)	2	2
Silice précipitée en fines particules (ULTRASIL VN 2 de la firme DEGUSSA)	50	50
10 Plastifiant (hydrocarbures naphténiques)	10	10
Tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle) - 2-mercaptoimidazoline	0,75	1,5
Oxyde de zinc	5	5

Mode opératoire de mélange

15	Pré-mélange au malaxeur à une température de passage de 60°C.	
	<u>Introduction ou opération</u>	<u>Terminée au bout de</u>
	Polychlorobutadiène et guanidine	0 minute
	Agent de protection contre le vieillissement, magnésie, acide stéarique, vaseline le 1/3 de la silice	1 minute
20	Le 1/3 de la silice, la moitié du plastifiant, l'organosilane	2,5 minutes
	Le 1/3 de la silice, la moitié du plastifiant.	4 minutes
	Balayage, aération	
25	Vidange et refroidissement de 5 mn au bain d'eau	5 minutes

Après 24 heures de conservation, on ajoute la 2-mercaptoimidazoline et l'oxyde de zinc au mélange au malaxeur à une température de passage de 60°C puis on refroidit 5 mn au bain d'eau.

30 Propriétés des mélanges non vulcanisés

	Mélange 1	Mélange 2
t ₅	6,2	5,5
t ₃₅	10,8	10,1
35 ML 4	91	84
d	1,42	1,42

Propriétés des mélanges vulcanisés

Température de vulcanisation : 150°C

Mélange	DV	RT	M 300	AR	AP	E	SH	PD	A
5	1	10	156	47	810	28	34	57	37
		20	167	52	790	18	33	61	31
		30	171	53	742	17	33	62	23 161
		40	171	53	735	15	33	62	19
10	2	10	196	75	673	17	37	60	29
		20	208	105	555	10	36	63	14
		30	214	113	532	10	35	64	11 105
		40	216	119	513	10	35	65	14

15 EXEMPLE 9

Formule	Mélange 1	Mélange 2
Caoutchouc polymère ternaire d'éthylène-propylène (Keltan 70 des Mines Nationales néerlandaises)-	100	100
20 Silice précipitée en fines particules (EXTRUSIL de la firme DEGUSSA)	100	100
Plastifiant (hydrocarbure naphténique)	50	50
Dioxyde de titane	10	10
Oxyde de zinc	5	5
Acide stéarique	1	1
25 Tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle)	-	5
Disulfure de tétraméthylthiurame	0,8	0,8
Disulfure de diméthyldiphénylthiurame	1,5	1,5
Diéthylldithiocarbamate de tellure	0,8	0,8
30 Tétrasulfure de dipentaméthylène thiurame	0,8	0,8
Soufre	2,0	2,0

Mode opératoire de mélange

Pré-mélange au malaxeur à une température de passage de 80°C

Introduction ou opérationTerminée au bout de

	Caoutchouc d'éthylène-propylène	0 minute
	La moitié de la silice, l'acide stéarique	1 minute
5	La moitié de la silice, l'oxyde de zinc, l'organosilane, les autres produits chimiques.	2,5 minutes
	Balayage, aération	4 minutes
	Vidange	5 minutes

- 10 Après 24 heures de conservation, le mélange est terminé au malaxeur à une température de passage de 80°C (durée de mélange : 1,5 mn).

Propriétés des mélanges non vulcanisés

		Mélange 1	Mélange 2
15	DD/ED	550/17,5	400/19,5
	t ₅	8,5	19,2
	t ₃₅	16,4	50,4
	ML 4	50	40
20	d	1,16	1,16

Propriétés des mélanges vulcanisés

Température de vulcanisation : 160°C

	Mélange	DV	RT	M 300	AR	AP	E	SH	PD
25	1	10	67	23	825	43	40	53	7
		20	62	29	627	25	42	57	3
		30	55	32	550	21	42	59	2
30	2	10	77	42	725	26	41	54	8
		20	91	74	392	7	43	60	3
		30	98	98	300	5	44	63	2

- 35 Dans l'exemple 6, on a utilisé un mélange de caoutchouc selon l'invention à base de caoutchouc nitrile contenant comme matière de charge siliceuse une silice pure obtenue par hydrolyse à la flamme (AEROSIL 130 V de la firme DEGESSA) et du tétrasulfure

de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle) comme organosilane, additif de renforcement.

La viscosité Mooney du mélange 2 de l'exemple 6, comparativement à celle du mélange témoin sans organosilane, est nettement diminuée, ce qui implique une plus faible dépense d'énergie et par conséquent des frais moins élevés pour le travail ultérieur du mélange brut. La durée de vulcanisation t_5 n'est raccourcie que dans une mesure inappréciable. Les vulcanisats du mélange 2 se distinguent par de nettes améliorations de résistance à la traction, de valeurs de tension et d'abrasion DIN, lorsqu'on compare avec le mélange témoin 1 ne contenant pas d'organosilane.

Dans l'exemple 7, on a préparé un mélange de caoutchouc selon l'invention à base de caoutchouc Butyl contenant comme matière de charge siliceuse une silice précipitée (ULTRASIL VN 3 de la firme DEGUSSA) et du tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle) comme organosilane additif de renforcement.

Contre toute attente, cette adjonction d'organosilane à un mélange (mélange témoin) qui est déjà très fortement accéléré ne conduit pas à une vulcanisation prématurée mais à un allongement de la durée de vulcanisation t_5 . Les résistances à la traction, les valeurs de tension et les allongements permanents des produits vulcanisés sont nettement améliorés par rapport aux valeurs correspondantes des vulcanisats du mélange témoin.

Dans l'exemple 8, on a préparé un mélange de caoutchouc à base de polychloropropène, avec une silice précipitée (ULTRASIL VN 3 de la firme DEGUSSA) comme matière de charge siliceuse et ici encore le tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle) comme organosilane renforceur de réticulation. Le comportement à la vulcanisation du mélange 2 n'est pratiquement pas modifié par rapport à celui du mélange témoin; la viscosité Mooney est un peu améliorée pour le mélange 2. Les propriétés des vulcanisats du mélange selon l'invention sont nettement améliorées par rapport à celles des vulcanisats du mélange témoin : la résistance à la traction est supérieure de plus de 40 kg/cm^2 et la valeur de tension (à 300%) est supérieure dans certains cas de plus de 60 kg/cm^2 . Il s'agit là d'une amélioration de 100% et plus par rapport aux propriétés du mélange témoin n° 1.

Dans l'exemple 9, on a préparé un mélange de caoutchouc à base d'un copolymère ternaire d'éthylène-propylène contenant une autre silice précipitée (EXTRUSIL de la firme DEGUSSA) comme matière de charge siliceuse et le tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle) comme organosilane. Dans ce cas également, contre toute attente, on constate un allongement de la durée de vulcanisation t_5 ; la valeur ML 4 est diminuée de 10 unités Mooney, dans les deux cas comparativement au mélange témoin sans organosilane. Les propriétés des vulcanisats du mélange 2 selon l'invention sont, pour ce qui concerne la résistance à la traction, la valeur de tension et la déformation permanente après rupture, nettement supérieures à celles des vulcanisats du mélange témoin 1.

EXEMPLE 10.-

Mélange pour bandes de roulement de pneumatiques de véhicules de tourisme.

Formule	Mélange 1	Mélange 2
Caoutchouc de butadiène-styrène étendu à l'huile (Buna Hüls 1712)	96,5	96,5
20 Cis-1,4-polybutadiène (Buna CB 10).	30	30
Silice précipitée en fines particules (ULTRASIL VN 3 de la firme DEGUSSA)	75	70
Tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle).	5	-
25 Mélange à parties égales de silice précipitée (ULTRASIL VN 3) et de tétrasulfure de bis-(triéthoxysilyl-propyle)	-	10
Oxyde de zinc	4	4
Acide stéarique	1,2	1,2
Plastifiant (hydrocarbure naphénique	15	15
30 Phényl-béta-naphtylamine (agent de protection contre le vieillissement).	1,5	1,5
N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylène diamine (agent de protection contre le vieillissement)	1,5	1,5
Benzothiazolyl-2-cyclohexylsulfénamide	1,2	1,2
Diphénylguanidine	3,5	3,5
35 Soufre	1,6	1,6

Mode opératoire de mélange "Up-side-down"

Pré-mélange au malaxeur à une température de passage de 80°C.

Introduction ou opération

Terminée au bout de

Premier stade :

5	Matières de charge, produits chimiques, polymères	0 minute
	Balayage	3 minutes
	Vidange	3,5 minutes
	Durée de conservation	24 heures

10

Deuxième stade :

Mélange final au malaxeur à une température de passage de 80°C.

L'accélérateur et le soufre sont introduits au malaxeur.

15	Durée de mélange	1,5 minutes
----	------------------	-------------

Propriétés des mélanges non vulcanisés

		Mélange 1	Mélange 2
20	t ₅	20,0	18,1
	t ₃₅	26,5	26,0
	ML 4	67	67
	d	1,19	1,19

Propriétés des mélanges vulcanisés

25 Température de vulcanisation : 160°C

	Mélange	DV	RT	M 300	AR	AP	E	SH	PD	A
	1	20	190	66	592	26	38	64	23	91
30	2	20	196	63	627	26	38	62	27	90

EXEMPLE 11.-

Mélange pour bandes de roulement de pneumatiques de véhicules agricoles.

	Formule	Mélange 1	Mélange 2
	Caoutchouc naturel (Ribbed Smoked Sheets I)	100	100
5	Sel de pentachlorothiophényl-zinc (RENACIT IV de la firme Farbenfabriken Bayer, RFA)	0,25	0,25
	Noir ISAF-IM (CORAX 6 IM de la firme DEGUSSA)	60	-
10	Mélange de 10 parties de tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle) et 100 parties de silice précipitée (ULTRASIL VN 3 de la firme DEGUSSA)	-	66
	Oxyde de zinc	5	5
	Acide stéarique	2,5	2,5
	Phényl-alpha-naphtylamine (agent de protection contre le vieillissement)	1	1
15	Phényl-béta-naphtylamine (agent de protection contre le vieillissement)	1	1
	N-isopropyl-N-phényl-p-phénylène diamine (agent de protection contre le vieillissement)	0,8	0,8
	Caoutchouc-ozokérite (Protektor 3888 de la firme Lüneburger Wachs-Bleiche GmbH)	0,8	0,8
20	Plastifiant (hydrocarbure naphténique)	2	2
	Disulfure de bis-(2-éthylamino-4-diéthylamino-6-triazinyle)	0,6	0,6
	Diphénylguanidine	-	2
	Soufre	1,2	1,2
25	<u>Mode opératoire de mélange "Up-side-down"</u>		
	Pré-mélange au malaxeur à une température de passage de 80°C.		
	<u>Introduction ou opération</u>	<u>Terminée au bout de</u>	
	<u>Premier stade :</u>		
30	Matières de charge, produits chimiques, polymère	0 minute	
	Balayage	3 minutes	
	Vidange	3,5 minutes	
	durée de conservation	24 heures	
	<u>Deuxième stade</u>		
35	mélange final au malaxeur à une température de passage de 80°C		

L'accélérateur et le soufre sont introduits au malaxeur

Durée de mélange 1,5 minutes

Propriétés des mélanges non vulcanisés

5.	t_5	25,4	19,9
	t_{35}	28,1	25,3
	ML 4	88	77
	d	1,15	1,18

10 Propriétés des mélanges vulcanisés

Température de vulcanisation : 145°C

Mélange	DV	RT	M 300	AR	E	SH	PD	A	T(0,250")
1	60	249	139	490	36	68	31	102	87
2	60	257	119	547	41	76	42	104	64

15

Dans l'exemple 10, on prépare un mélange pour bandes de roulement de pneumatiques de véhicules de tourisme selon une formule conforme à la pratique; dans l'exemple 11, on prépare une
 20 formule pour bandes de roulement de pneumatiques de véhicules agricoles. Dans les deux formules, l'additif de renforcement est le tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilyl-propyle) dont une partie en mélange à parties égales avec de la silice dans l'exemple 10 et la totalité en mélange avec de la silice en fines particules, dans
 25 des proportions de 1:10, dans l'exemple 11.

Les résultats rapportés dans l'exemple 10 montrent que, dans la limite des erreurs inhérentes aux méthodes d'essais industrielles des caoutchoucs, il n'y a pas de différence dans les résultats obtenus lorsqu'on introduit l'additif de renforcement tel
 30 quel ou à l'état de mélange avec une silice précipitée à haute dispersion.

Les propriétés des mélanges non vulcanisés et vulcanisés mettent clairement en évidence que les additifs de renforcement selon l'invention confèrent aux mélanges pour bandes de roulement
 35 de pneumatique de véhicules de tourisme renforcés par de la silice des propriétés pratiquement identiques à celles des mélanges correspondants contenant du noir de carbone.

L'invention permet d'obtenir pour la première fois, par utilisation des organosilanes à fonction sulfure servant d'additifs de renforcement, sans aucune modification des techniques de mélange et de vulcanisation usuelles dans l'industrie du caoutchouc, des mélanges pour bandes de roulement de pneumatiques de véhicules de tourisme renforcés par de la silice qui sont au moins équivalents, par toutes leurs caractéristiques techniques d'utilisation, aux mélanges correspondants renforcés par du noir de carbone.

Dans l'exemple 11, on compare les additifs de renforcement selon l'invention dans un mélange pour bandes de roulement de pneumatiques de véhicules agricoles renforcé par de la silice à un mélange classique pour mêmes bandes de roulement renforcé par du noir de carbone. On peut constater que les additifs selon l'invention confèrent aux mélanges de caoutchouc renforcés par de la silice, dans des domaines d'une importance décisive, des propriétés qui sont supérieures à celles des mélanges renforcés par le noir de carbone, par exemple dans le domaine de la résistance à la poursuite de la déchirure et de l'accumulation de chaleur (Heat-build-up, essai au flexomètre Goodrich).

Comparativement au mélange témoin 1, on peut constater que l'additif de renforcement selon l'invention provoque effectivement un léger raccourcissement des durées de grillage et de vulcanisation Mooney qui restent cependant dans un domaine acceptable pour la pratique industrielle. La viscosité du mélange brut, comparativement à celle du mélange témoin, s'abaisse même de 11 unités Mooney, ce qui est tout-à-fait souhaitable car cela conduit à une diminution des frais de production pour le fabricant de pneumatiques.

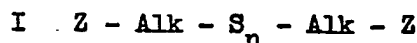
En ce qui concerne les propriétés des vulcanisats qui, dans l'ensemble, correspondent à celles des vulcanisats du mélange témoin, il existe cependant deux propriétés du mélange selon l'invention qui sont surprenantes : la résistance à la poursuite de la déchirure, nettement accrue, et le dégagement de chaleur amoindri. La résistance à la poursuite de la déchirure, comparativement à celle du mélange témoin renforcé par du noir de carbone, est accrue de 35%; le dégagement de chaleur est abaissé de 31%,

de 87 à 61°C. Dans l'appréciation des valeurs absolues obtenues à l'essai au flexomètre Goodrich, on notera qu'elles ont été mesurées avec une course de 6,35 mm (1/4 de pouce), alors que les normes américaines ASTM prescrivent une course de 4,34 mm (0,175 pouce). On notera un autre résultat remarquable : les abrasions 5 DIN du mélange à base de noir de carbone et du mélange à base de silice sont pratiquement égales.

On a donc encore confirmé que l'utilisation des additifs de renforcement selon l'invention permet pour la première fois 10 de préparer et de vulcaniser facilement des mélanges conformes à la pratique chargés uniquement de silice, et qui, dans l'ensemble de leurs propriétés, sont équivalents et même supérieurs par certaines caractéristiques importantes aux mélanges correspondants chargés de noir de carbone.

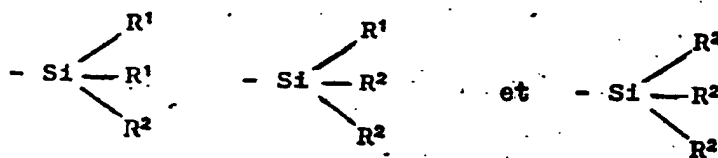
- REVENDICATIONS -

1.- Additifs de renforcement pour mélanges de caoutchoucs consistant en au moins un caoutchouc, un système réticulant, un organosilane contenant du soufre, des matières de charge et de préférence d'autres produits auxiliaires de la fabrication
5 du caoutchouc, caractérisés en ce qu'ils consistent en un ou plusieurs organosilanes de formule générale



dans laquelle Z représente l'un des groupements

10



15 dans lesquels R^1 est un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un groupe phényle, R^2 est un groupe alcoxy en C_1-C_8 , de préférence en C_1-C_4 , un groupe cycloalcoxy en C_5-C_8 ou un groupe alkylmercapto droit ou ramifié en C_1-C_8 , tous les symboles R^1 et R^2 pouvant avoir des significations identiques ou différentes, Alk est un reste hydro-
20 carboné bivalent éventuellement insaturé, droit ou ramifié, éventuellement cyclique en C_1-C_{18} , plus spécialement en C_1-C_6 , de préférence en C_2-C_3 et n est un nombre dont la valeur va de 2,0 à 6,0 et de préférence de 2,0 à 4,0 et en ce que les mélanges de caoutchoucs contiennent une ou plusieurs matières de charge siliceuses,
25 éventuellement en mélange avec du noir de carbone.

2.- Additifs selon la revendication 1, caractérisés en ce que l'organosilane ou le mélange d'organosilanes est appliqué à la surface des particules de matières de charge siliceuses.

3.- Additifs pour mélanges de caoutchoucs, caractérisés
30 en ce qu'ils consistent en un mélange d'au moins une matière de charge siliceuse et d'au moins un organosilane de formule générale I de la revendication 1.

4.- Procédé de préparation de mélanges de caoutchoucs contenant au moins un caoutchouc, un système réticulant, un organosilane contenant du soufre, des matières de charge et d'autres produits auxiliaires usuels de la fabrication du caoutchouc, 5 le procédé se caractérisant en ce que l'on mélange d'abord au moins un organosilane de formule générale I de la revendication 1 avec la matière de charge siliceuse ou une partie de cette dernière, après quoi on incorpore de la manière usuelle ce mélange au mélange de caoutchouc ou aux autres constituants du mélange de 10 caoutchouc et on l'y répartit régulièrement.

5.- Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'on applique d'abord l'organosilane ou les organosilanes à la surface des particules de matières de charge et on mélange le produit obtenu au mélange de caoutchouc ou aux autres constituants 15 du mélange et on l'y répartit régulièrement.

5/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000822678

WPI Acc No: 1971-64380S/197140

Silica-filled pneumatic tyres

Patent Assignee: PPG INDS INC (PITT)

Number of Countries: 006 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 760999	A					197140
B						
FR 2094859	A					197218
NL 7018401	A					197227
DE 2062883	A					197228
GB 1310379	A					197312
JP 74049189	B	19741225				197504
DE 2062883	B	19800911				198038

Priority Applications (No Type Date): US 69806277 A 19690311

Abstract (Basic): BE 760999 A

Pneumatic tyres contain a vulcanised rubber mixture, which includes

a finely-divided silica reinforcing pigment and a coupling agent of

formula: A-R-B, in which A is a functional group able to react with the

silica pigment; B is a functional group able to react to link itself to

the rubber polymer; and R is a functional group linking A and B.

'A' forms a bond to the silica pigment by a silicon atom;

'B' forms

a bond to the rubber by a S atom; R is, pref., a group derived from a

hydrocarbon with 1-10C atoms.

Typical proportions are 100 pts. of rubber, 40-90 pts. of silica

pigment, and 0.1-15 pts. of coupling agent.

Derwent Class: A12; A68; A95; E19; Q11

International Patent Class (Additional): B29H-017/36; B60C-001/00; C08D-000/00; C08L-009/00